

用固体核磁共振研究 HZSM-35 分子筛的酸性

刘 勇^{1,2}, 张维萍¹, 谢素娟¹, 徐龙伢¹, 韩秀文¹, 包信和¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 分别采用氘代吡啶和三甲基磷为探针分子, 利用高分辨固体核磁共振技术研究了 HZSM-35 分子筛与探针分子之间的相互作用以及分子筛的酸性。结果表明, 探针分子氘代吡啶能够进入分子筛的十元环孔道和八元环孔道, 但需在 300 °C 下长时间吸附才能扩散到八元环开口的孔穴中。吸附氘代吡啶后的 ¹H MAS NMR 谱和吸附三甲基磷后的 ³¹P MAS NMR 谱表明, 这两种孔道中均具有两种酸强度不同的 B 酸位, 并且 B 酸的数量多于 L 酸的数量。

关键词: HZSM-35 分子筛; 酸性; 固体核磁共振; 探针分子; 三甲基磷; 氘代吡啶

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Acidity Characterization of HZSM-35 Zeolite by Solid-State NMR

LIU Yong^{1,2}, ZHANG Weiping^{1*}, XIE Sujuan¹, XU Longya¹, HAN Xiuwen¹, BAO Xinhe^{1*}

(1 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The accessibility and acidity of HZSM-35 zeolite were studied by high-resolution solid-state MAS NMR spectroscopy after adsorption of deuterated pyridine or trimethylphosphine as probe molecules. The results showed that the probe molecules could enter both the ten-membered ring (10-MR) channels and eight-membered ring (8-MR) cavities. However, the diffusion into the 8-MR cavities was very slow and it took a long time to reach the adsorption equilibrium at 300 °C. After adsorption of deuterated pyridine, ¹H MAS NMR spectra showed that there were two types of Brønsted acidic sites with different strength in both the 10-MR channels and 8-MR cavities. After adsorption of trimethylphosphine, the ³¹P MAS NMR spectra indicated that there were Lewis acidic sites in HZSM-35 zeolite, but their strength and amount were less than the Brønsted acidic sites.

Key words: HZSM-35 zeolite; acidity; solid-state nuclear magnetic resonance; probe molecule; trimethylphosphine; deuterated pyridine

固体酸催化剂广泛应用于化学和化工过程, 催化剂表面羟基的酸性在催化反应中起着重要的作用, 它既可以作为物理吸附和化学吸附的吸附位, 又可以在反应中作为催化剂。ZSM-35 是一种具有 FER 骨架结构的分子筛, 它拥有垂直交叉的二维孔道系统: 平行于(001)面的十元环孔道(0.54 nm × 0.42 nm)和平行于(010)面的八元环孔道(0.48 nm × 0.35 nm), 八元环孔道中的孔穴(直径 0.7 nm)通过八元环窗口与十元环孔道相连^[1]。我们曾用连续流动的超极化¹²⁹Xe NMR 对其孔结构进行研究,

发现气体分子须经过十元环孔道才能扩散到开口为八元环的孔穴中^[2]。HZSM-35 分子筛以其特有的孔道结构和良好的固体酸性, 是烯烃骨架异构化反应的优良催化剂^[3-5]。HZSM-35 分子筛的酸强度和酸性种类对催化剂性能的影响远大于其酸量, 如丁烯骨架异构化反应需要很少的酸量就可以进行, 过高的酸量反而会导致副反应的发生, 并进一步导致结焦, 造成催化活性下降^[6,7]。通常认为, 位于十元环孔道内的 Brønsted 酸位是烯烃骨架异构化反应的主酸位, 它直接影响到异构化反应的选择

收稿日期: 2008-08-18.

联系人: 张维萍. Tel: (0411) 84379976; E-mail: wpzhang@dicp.ac.cn. 包信和. Tel: (0411) 84686637; E-mail: xhbao@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20573106); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2009CB623507).

性^[7]。因此,研究 HZSM-35 分子筛酸性位的种类和强度十分重要。固体核磁共振技术是研究分子筛酸性的有力工具之一,通过吸附不同的探针分子,可以提供有关酸性位的种类、强度和数量等方面的信息^[8~10]。目前,文献中大多是采用红外光谱法研究 FER 结构分子筛的酸性,而采用固体核磁共振技术研究其酸性的报道较少。与红外光谱法相比,固体核磁共振法可以解决红外光谱由于不同羟基之间消光系数的差异带来的定量方面的困难。本文采用吸附三甲胺(TMP)或氘代吡啶探针分子与高分辨的 ^1H 和 ^{31}P MAS NMR 及双共振技术相结合,系统地研究了 HZSM-35 分子筛的酸性。

1 实验部分

1.1 分子筛的制备

参考文献^[11],采用环己胺和六亚甲基亚胺双模板剂制备了 ZSM-35 分子筛 ($n(\text{Si})/n(\text{Al})=15$)。将脱去模板剂后的 ZSM-35 分子筛用 NH_4NO_3 溶液进行离子交换制成铵型,再经 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧即制得 HZSM-35 分子筛。

1.2 分子筛的表征

分子筛样品的 XRD 谱在 Rigaku D/max-rb 型 X 射线衍射仪上测定。所有的固体核磁共振实验在 Varian Infinityplus-400 型谱仪上进行。 ^1H MAS NMR 谱的测定条件如下: ^1H 的共振频率 399.7 MHz , $\pi/4$ 脉宽为 $2.5\text{ }\mu\text{s}$,弛豫间隔为 4 s ,魔角转速为 10 kHz ,以金刚烷作为化学位移的参考外标,累加 128 次; ^{31}P MAS NMR 谱的测定条件如下: ^{31}P 共振频率 161.8 MHz , $\pi/4$ 脉宽为 $1.5\text{ }\mu\text{s}$,弛豫间隔为 4 s ,魔角转速为 10 kHz ,以 85% 磷酸为化学位移的参考外标,累加 $600\sim 1\,024$ 次;自旋回波 (spin-echo) 实验采用 $[\pi/2-\tau-\pi-\tau-\text{acquire}]$ 程序, $\pi/2$ 脉宽为 $5.0\text{ }\mu\text{s}$, τ 为转速的整数倍。 ^1H - ^{27}Al TRAPDOR (transfer of populations in double resonance) 实验是在 ^1H 通道采用自旋回波程序的同时,在第一个 τ 周期内对 ^{27}Al 进行激发,转速 4 kHz ,采样 100 次。测定 ^1H MAS NMR 谱或者吸附探针分子之前,分子筛样品预先在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空 ($<0.1\text{ mPa}$) 中处理 20 h ,以脱除吸附在分子筛表面的水和杂质。吸附探针分子达到平衡后,在一定温度下加热脱去大部分物理吸附物,然后在手套箱中转移到核磁转子中。吸附吡啶探针分子是在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱附 1 h ,吸附 TMP 分子可以不进行脱附或者在室温下脱附

5 min。

2 结果与讨论

样品的 ^{27}Al MAS NMR 谱表明,分子筛的 Al 物种主要以四配位形式存在;样品的 XRD 谱表明,合成样品为结晶度很高的 HZSM-35 分子筛。

2.1 用吸附氘代吡啶的 ^1H MAS NMR 测定酸性

^1H MAS NMR 是观测催化剂表面酸性最直接的手段,根据质子峰的化学位移可分辨出不同类型的羟基,即酸的种类。图 1 为 HZSM-35 分子筛的 ^1H MAS NMR 和 ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR 谱。图中 $\delta=1.8$ 处信号来自非酸性的 Si-OH, $\delta=2.4$ 处信号为来自非骨架 Al-OH, $\delta=3.9$ 处峰是与四配位骨架铝相连的桥式羟基,也就是 B 酸位^[8,12];由峰的相对强度可知 HZSM-35 分子筛中的质子以 B 酸为主。 ^1H - ^{27}Al TRAPDOR 双共振实验是通过对 Al 进行照射,可以有效地区分开那些与铝相近且有相互作用的质子信号^[13]。在 Al 照射前后的差谱中,只观测到 $\delta=3.9$ 和 2.4 处的峰有 TRAPDOR 效应,进一步证明这两个信号峰的产生与 Al 有关;而 $\delta=5.8$ 处共振峰在 Al 照射前后其强度未发生明显改变,表明该信号与 Al 之间没有关联(可能来自分子筛中未完全脱尽的铵离子)。因此,从 HZSM-35 分子筛的 ^1H MAS NMR 谱只能分辨出一种 B 酸位。

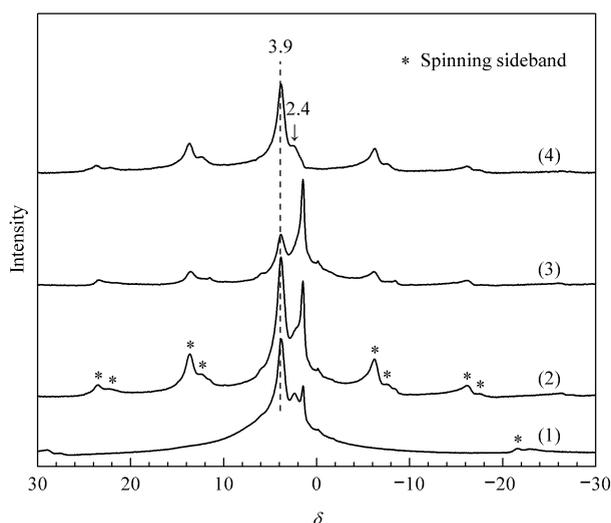


图 1 HZSM-35 分子筛的 ^1H MAS NMR 和 ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR 谱

Fig 1 ^1H MAS NMR and ^1H - ^{27}Al TRAPDOR MAS NMR spectra of HZSM-35 zeolite
(1) ^1H (single pulse), (2) Without Al irradiation, (3) With Al irradiation, (4) Difference spectrum of (2) minus (3)

吡啶不仅可广泛应用于红外光谱中检测分子筛的酸性,而且也可应用于固体核磁共振中研究分子筛的酸性.分子筛吸附氘代吡啶分子后,质子的化学位移有较大的改变;并且分子筛的酸性越强,导致质子的化学位移的变化也越大.通过比较吸附氘代吡啶前后质子的化学位移变化可以获得质子与氘代吡啶分子相互作用的信息,进而可判断分子筛的 B 酸强弱^[14].

图 2 为 HZSM-35 分子筛在不同条件下吸附氘代吡啶的 ¹H MAS NMR 谱.分子筛吸附氘代吡啶后,一部分 B 酸质子从桥式羟基向探针分子转移形成质子化氘代吡啶离子($\delta = 12 \sim 14$); $\delta = 8 \sim 9$ 间的峰来自氘代吡啶分子中被交换上去的 ¹H 共振峰.在室温或 150 °C 吸附氘代吡啶约 10 h 后, $\delta = 3.9$ 处共振峰依然存在,说明部分 B 酸位还未吸附氘代吡啶分子(图 2(1)和(2)).随着吸附温度的升高和时间的延长, $\delta = 3.9$ 处共振峰逐渐消失,表明氘代吡啶已能到达所有的 B 酸位(图 2(4)),即氘代吡啶分子已进入八元环开口的孔穴中.这与红外光谱的实验结果相一致^[15].吸附氘代吡啶后的 B 酸质子的化学位移分别移到 $\delta = 12.6$ 和 14.0 处,表明 HZSM-35 分子筛中存在两种酸强度不同的 B 酸位.由于酸性越强,吸附氘代吡啶后发生的化学位移越小,故前者的酸性要强于后者.图 2(2)在 $\delta = 12 \sim 14$ 间有两个信号.因为此时大部分氘代吡啶分子应位于 10 元环孔道中,这就说明十元环孔道

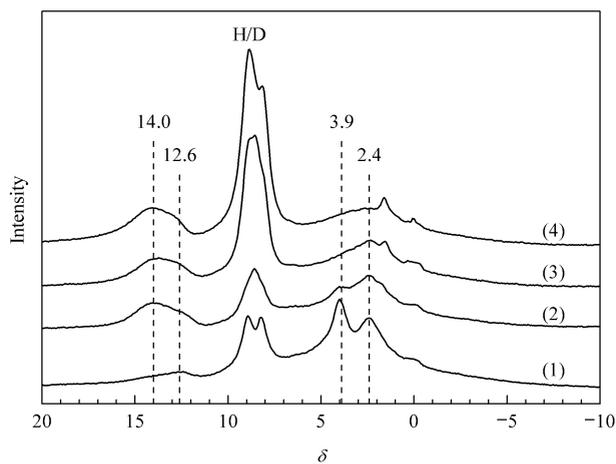


图 2 HZSM-35 分子筛在不同条件下吸附氘代吡啶的 ¹H MAS NMR 谱

Fig 2 ¹H MAS NMR spectra of HZSM-35 zeolite after adsorption of deuterated pyridine under different conditions
(1) RT/5 h, (2) 150 °C/10 h, (3) 300 °C/44 h, (4) 300 °C/54 h

中应存在两种强度不同的 B 酸;从峰的相对面积来看,强度稍弱的酸量所占的比例大一些.此外,还发现部分 Si-OH 与 Al-OH 共振峰也通过氢键与氘代吡啶分子作用导致低场位移, $\delta = 2.4$ 处非骨架 Al-OH 信号的减小表明这部分羟基可能与氘代吡啶结合发生了位移,或者与近邻的 Si-OH 一起,在氘代吡啶分子的诱导下产生了新的桥式羟基^[16].由图 2(2)~(4)还可以看出,随着吸附温度的升高和时间的延长,氘代吡啶逐渐进入到八元环的孔穴中,两个低场峰均有所增强,但化学位移变化不大.这表明八元环孔穴中也存在着两种酸强度不同的 B 酸位,并且其酸强度与十元环中的相当^[15,17].

图 3 为 HZSM-35 分子筛在不同条件下脱附氘代吡啶的 ¹H MAS NMR 谱.可以看出,随着脱附温度的升高和时间的延长, $\delta = 12 \sim 14$ 处的峰逐渐减弱,而 $\delta = 3.9$ 处的峰逐渐增强.这表明氘代吡啶逐渐从酸位上脱附;低场两个信号中的 $\delta = 14.0$ 处峰减弱得比较显著,说明氘代吡啶从强度稍弱的酸位上脱附得更快.

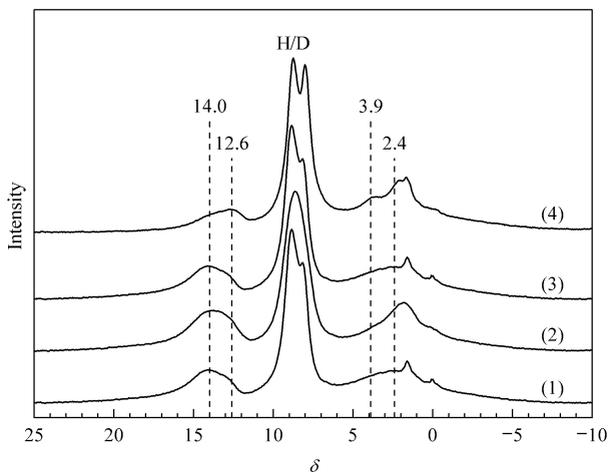


图 3 HZSM-35 分子筛在不同条件下脱附氘代吡啶的 ¹H MAS NMR 谱

Fig 3 ¹H MAS NMR spectra of HZSM-35 zeolite after desorption of deuterated pyridine under different conditions
(1) 150 °C/1 h, (2) 250 °C/1 h, (3) 400 °C/20 h, (4) 400 °C/44 h

以上结果表明, HZSM-35 分子筛吸附氘代吡啶后其酸性质子的化学位移在 $\delta = 12 \sim 14$ 处.与相近硅铝比的 HZSM-5 分子筛($\delta = 15.1$ 和 19.0 ^[18])以及 HMC-49 分子筛的($\delta = 15.0$)相比, HZSM-35 分子筛的 B 酸显然更强.这与 NH₃-TPD 结果相一致^[19].

吸附在酸性位上的氘代吡啶分子存在着一定的运动性,自旋回波核磁共振实验可以有效地降低原子或者分子由于快速“各向同性重新取向”(isotropic reorientation)的信号^[18],从而根据不同脉冲间隔时间信号的减弱程度可以判断分子的运动性.图4为HZSM-35分子筛在不同的脉冲间隔(τ)下的自旋回波¹H MAS NMR谱.可以看出,自旋回波脉冲间隔 τ 值由100 μ s增加到1 ms时, $\delta = 12 \sim 14$ 处对应于B酸位的两个峰的相对强度才有明显的降低,并且低场酸强度相对较弱的峰强度降低更明显.这表明B酸位上吸附氘代吡啶分子的运动性很差,可能由于HZSM-35分子筛的酸性较强,同时其孔道相对较小,限制了它的运动性; $\delta = 2 \sim 4$ 间的宽峰消失,表明Si-OH或Al-OH通过氢键与氘代吡啶的相互作用较弱,故氘代吡啶的运动性较强.

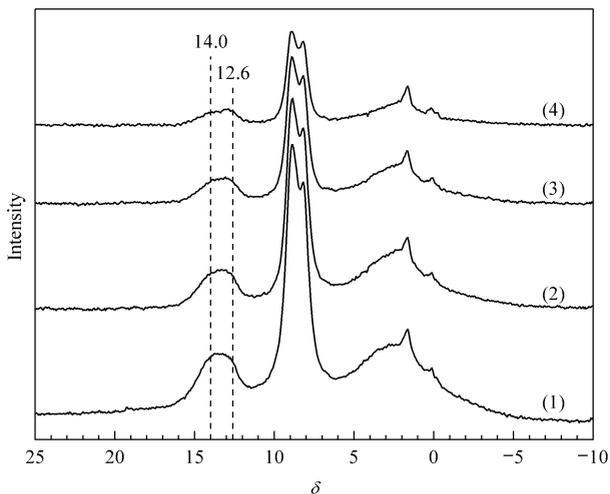


图4 HZSM-35分子筛在不同脉冲间隔(τ)下的¹H自旋回波MAS NMR谱

Fig 4 ¹H spin-echo MAS NMR spectra of HZSM-35 zeolite with different τ intervals
(1) 100 μ s, (2) 400 μ s, (3) 1 ms, (4) 2 ms

2.2 用吸附TMP的³¹P MAS NMR测定酸性

TMP是固体核磁共振研究催化剂酸性常用的探针分子^[10,20].由吸附TMP后的³¹P MAS NMR谱峰的化学位移不仅可以辨别B酸,也可以检测L酸的存在.TMP的分子动力学直径为0.55 nm,而ZSM-35的十元环和八元环孔道的尺寸较小,TMP分子在其中的扩散较慢.图5为HZSM-35分子筛在不同条件下吸附TMP的³¹P MAS NMR谱.图中 $\delta = -5.4$ 处的共振峰来自TMP吸附在B酸位上形成质子化的 $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$;与L酸性相关的

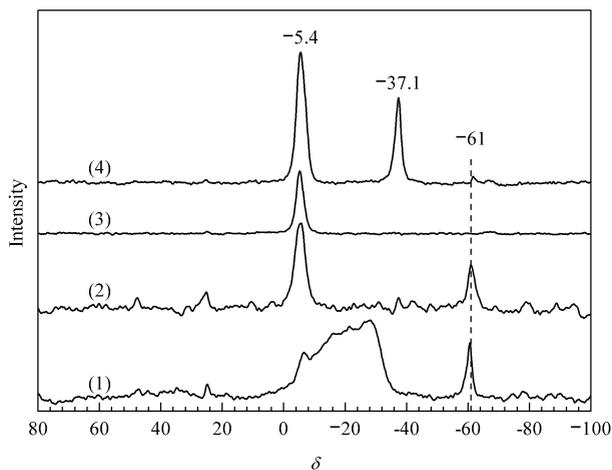


图5 HZSM-35分子筛在不同条件下吸附TMP的³¹P MAS NMR谱

Fig 5 ³¹P MAS NMR spectra of HZSM-35 zeolite after adsorption of TMP under different conditions
(1) RT/0.5 h, (2) 150 $^{\circ}\text{C}$ /1 h, (3) 300 $^{\circ}\text{C}$ /24 h, (4) 300 $^{\circ}\text{C}$ /24 h (no desorption)

TMP峰在 $\delta = -37.1$ 处, $\delta = -61.0$ 处共振峰归属为物理吸附的TMP^[10,21].(图5(1))在室温下吸附TMP后,吸附在B酸中心的信号很弱;在 $\delta = -5.4 \sim -37.1$ 间有一宽峰,可能是吸附在B酸和L酸中心或者物理吸附的TMP之间存在快速交换信号.随着吸附温度的升高和时间的延长,此宽峰消失,而 $\delta = -5.4$ 处B酸中心的信号逐渐增强,表明TMP的吸附量逐渐增加.图5(4)在 $\delta = -37.1$ 出现明显的L酸信号.因此,采用常规的脱附,即使在室温下脱附很短的时间,TMP也可从HZSM-35的L酸上脱附掉,说明L酸与TMP的相互作用较弱.另外,从谱峰强度可以看出,HZSM-35分子筛中的B酸量要高于L酸量.

3 结论

采用氘代吡啶和TMP为探针分子,用¹H MAS NMR,³¹P MAS NMR和双共振方法系统研究了HZSM-35分子筛的酸性.氘代吡啶分子在HZSM-35孔道中的运动较慢,需要在300 $^{\circ}\text{C}$ 下长时间吸附才能扩散进入8元环开口的孔穴并与B酸中心相互作用.吸附氘代吡啶后的¹H MAS NMR谱表明,HZSM-35分子筛中的B酸性较强,并且含有两种强度不同的B酸中心,这两种酸性位在十元环和八元环中均有分布;吸附三甲基膦后的³¹P MAS NMR谱表明,HZSM-35分子筛中B酸的数量多于L酸的数量.

参 考 文 献

- 1 Baerlocher Ch , Meier W M , Olson D H. Atlas of Zeolite Framework Types. 5th Ed. Amsterdam : Elsevier , 2001. 134
- 2 Liu Y , Zhang W P , Xie S J , Xu L Y , Han X W , Bao X H. *J Phys Chem B* , 2008 , **112**(4): 1226
- 3 Houzvicka J , Ponec V. *Catal Rev-Sci Eng* , 1997 , **39**(4): 319
- 4 Lee S H , Shin C H , Hong S B. *J Catal* , 2004 , **223**(1): 200
- 5 周伟正 , 林德昌 , 钟鹰 , 郭娟 , 王梯 , 龙英才. 化学学报 (Zhou W Zh , Lin D Ch , Zhong Y , Guo J , Wang T , Long Y C. *Acta Chim Sin*) , 2004 , **62**(8): 833
- 6 Domokos L , Lefferts L , Seshan K , Lercher J A. *J Mol Catal A* , 2000 , **162**(1/2): 147
- 7 Wichterlova B , Zilkova N , Uvarova E , Cejka J , Sarv P , Paganini C , Lercher J A. *Appl Catal A* , 1999 , **182**(2): 297
- 8 Hunger M. *Catal Rev-Sci Eng* , 1997 , **39**(4): 345
- 9 Zhang W P , Ma D , Liu X C , Liu X M , Bao X H. *Chem Commun* , 1999 , (12): 1091
- 10 Zhang W P , Han X W , Liu X M , Bao X H. *J Mol Catal A* , 2003 , **194**(1/2): 107
- 11 牛雄雷 , 谢素娟 , 李宏冰 , 姜天英 , 徐龙伢. 催化学报 (Niu X L , Xie S J , Li H B , Jiang T Y , Xu L Y. *Chin J Catal*) , 2005 , **26**(10): 851
- 12 Bronnimann C E , Chuang I-S , Hawkins B L , Maciel G E. *J Am Chem Soc* , 1987 , **109**(5): 1562
- 13 Grey C P , Vega A J. *J Am Chem Soc* , 1995 , **117**(31): 8232
- 14 Zheng A M , Zhang H L , Chen L , Yue Y , Ye Ch H , Deng F. *J Phys Chem B* , 2007 , **111**(12): 3085
- 15 Pieterse J A Z , Veeffkind-Reyes S , Seshan K , Domokos L , Lercher J A. *J Catal* , 1999 , **187**(2): 518
- 16 胡伟 , 罗晴 , 李申慧 , 申万岭 , 岳勇 , 邓风. 物理化学学报 (Hu W , Luo Q , Li Sh H , Shen W L , Yue Y , Deng F. *Acta Phys-Chim Sin*) , 2006 , **22**(10): 1233
- 17 Wichterlova B , Tvaruzkova Z , Sobalik Z , Sarv P. *Micro-porous Mesoporous Mater* , 1998 , **24**(4-6): 223
- 18 Hunger M , Horvath T , Engelhardt G , Karge H G. *Stud Surf Sci Catal* , 1995 , **94** : 756
- 19 谢素娟 , 彭建彪 , 徐龙伢 , 吴治华 , 王清遐. 催化学报 (Xie S J , Peng J B , Xu L Y , Wu Zh H , Wang Q X. *Chin J Catal*) , 2003 , **24**(7): 534
- 20 Lunsford J H. *Top Catal* , 1997 , **4**(1/2): 91
- 21 Rothwell W P , Shen W X , Lunsford J H. *J Am Chem Soc* , 1984 , **106**(8): 2452